PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-176317

(43) Date of publication of application: 14.07.1995

(51)Int.CI.

H01M 8/10

H01M 4/88 HO1M 8/02

(21)Application number: 05-320268

(71)Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

20.12.1993

(72)Inventor: KANEKO MINORU

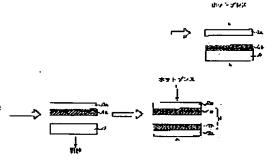
SAITO TOSHIHIKO

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE/ION EXCHANGE THIN MEMBRANE CONNECTION BODY AND ELECTRODE/ION EXCHANGE THIN MEMBRANE/ELECTRODE CONNECTION BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a thin membrane of an ion exchanger on the surface of an electrode by connecting the electrode to an ion exchange membrane on a base board, then peeling the substrate.

CONSTITUTION: An ion exchanger is dripped on a base board 9 to form an ion thin membrane exchanger 1a. An electrode 2a made of an electrode catalyst layer is connected to the exchanger 1a by hot pressing, and a base board/ion exchange membrane/electrode connection body is formed. The base board 9 is peeled from this connection body. The exchange membrane 1a is sandwiched by the electrode 2 and the base board 9 and is not exposed to the outside directly at the time of connection, the ion exchanger thin membrane can be easily formed on the surface of the electrode 2a without reduction of the mechanical strength, and the ion conduction resistance and contact resistance can be reduced.



The battery voltage reduction can be suppressed, the electrode size is reduced by the thinning of the film, and moisture can be stably fed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of

07.02.2001

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-176317

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

/E1\	1-4	.Cl. ⁶
(101)	ını	ا بالحاد

識別記号

FI

技術表示箇所

H01M 8/10

9444-4K

庁内整理番号

4/88

K

8/02

E 9444-4K

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-320268

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

(22)出願日

平成5年(1993)12月20日

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 金子 実

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機

株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機

株式会社内

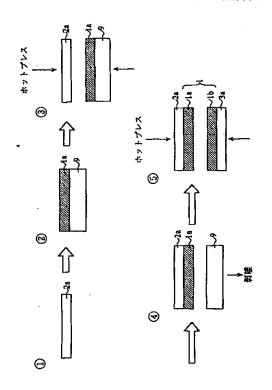
(74)代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 電極/イオン交換券膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換券膜/電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

【構成】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、基板上にイオン交換体を適下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成する第3ステップと、前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体から基板を剥離する第4ステップと、を有することを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、

基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を 形成する第2ステップと、

前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極と を接合して基板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成す る第3ステップと、

前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体から基板を剥離 する第4ステップと、

を有することを特徴とする電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項2】 基板上にイオン交換体を滴下してイオン 交換体の薄膜を形成する第1ステップと、

前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触 媒を塗布して基板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成 する第2ステップと、

前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体から基板を剥離 する第3ステップと、

を有することを特徴とする電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の方法にて製造した電極/イオン交換薄膜接合体を一対用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、種々の電極反応に使用できる電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電 30極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は高分子電解質膜(即ち、イオン交換膜)の両面に正極と負極とが配された構造である。従来、イオン交換膜上への電極(電極触媒層)の形成方法としては以下の2つの方法が知られている。

- ① 電極触媒粒子(白金や白金合金等の活性触媒金属粒子、或いはカーボンブラック等の触媒担体に前記活性触 40 媒金属粒子を担持させたもの)と、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)粒子と、イオン交換体とを混合し、この混合物をイオン交換膜上に塗布又は吹き付けた後、100~200kg/cm²の圧力でホットプレスを行なう方法。
- ② 前記電極触媒粒子とPTFE粒子とイオン交換体との混合物を圧延ローラ等によってシート化し、この電極触媒層シートをイオン交換膜上に100~200kg/cm² の圧力でホットプレスを行ない接合する方法。

[0003]

2

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記①のように電極触媒粒子の混合物をイオン交換膜上に直接塗布した後ホットプレスを行なったり、或いは上記②のように電極触媒層シートとイオン交換膜とをホットプレスする場合には、イオン交換膜の機械的強度の制約により通常 120μ mから 300μ m程度の膜厚の厚いイオン交換膜を使用せざるを得なかった。その結果、イオン伝導度が大きくなるため、内部抵抗が増大するという問題があった。特に高電流密度型の固体高分子型燃料電池の場合、イオン伝導度の増大に起因する I R 損失(電池電圧の低下)が大きな問題であった。また、イオン交換膜と電極との界面の接触抵抗もその低減が困難であった。

【0004】加えて、イオン交換膜は含水量の増加に伴って膨潤するので、イオン交換膜の膜厚が厚くなるとその分寸法変化が大きくなるので、電極の寸法安定性が低下すると共に、イオン交換膜への水分の安定供給が困難になる等の問題もあった。本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記課題を目的を達成するため、本発明の電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法は、少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、前記基板/イオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して天板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成する第3ステップとを有することを特徴とする。【0006】また、基板上にイオン交換体を滴下して基板/イオン交換体の薄膜上に、電極触媒を発力とに形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を発力とに形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を発力とで基板/イオン交換構模/電極接合体を作成する第2ステップと、前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体がら基板を剥離する第3ステップとを有することを特徴と

び 【0007】更に、本発明の電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法は、前記いずれかの方法にて製造した電極/イオン交換薄膜接合体を一対用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする。

[00008]

する。

【作用】上記方法の如く、基板上にイオン交換体を滴下 してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成 した後、この基板上に形成された薄膜と電極とを接合す れば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介 50 在され直接外側に露出することがないので、従来のよう

に、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少なくなるので、水分を安定して供給することもできる。

[0009]

【実施例】

[実施例] 図1は本発明方法にて製造した固体高分子型燃料電池の概略断面図であり、イオン交換膜1を介して 10 アノード2とカソード3とを配したセル4を、アノードガス通路5を形成したセパレータ7及びカソードガス通路6を形成したセパレータ8で挟持した構造であり、前記イオン交換膜1 (膜厚: 20μ m程度)はアノード2 側のイオン交換薄膜1a(膜厚: 10μ m程度)と、カソード3側のイオン交換薄膜1b(膜厚: 10μ m程度)と、カソード3側のイオン交換薄膜1b(膜厚: 10μ m程度)との一体成型体で構成されている。前記アノード2は電極触媒層2aと電極基材2bとから構成され、前記カソード3は電極触媒層3aと電極基材3bとから構成されている。

【0010】以下、上記構成の固体高分子型燃料電池の 製造方法について、図2及び図3の工程図を用いて具体 的に説明する。

(製造例1) 先ず、製造例1について図2を用いて説明 する。

① 第1工程(電極触媒層シートの製造)

触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒 子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒 子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記P TFE粒子の含有量が20wt%となるように調整し た。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アンモ ニウム (NH4 HCO3) を混合し、前記混合物に対し て炭酸水素アンモニウムの含有量が80wt%となるよ うに調整した。その後、前記混合物と分散媒(有機系溶 媒)としてのケロシンとを混合した後、0.5 mg/cm² -Ptとなるように圧延ローラを用いてシート化し、10 0℃で24時間乾燥させることにより炭酸水素アンモニ ウムを完全に除去した。続いて、このシートをイオン交 換体としての5wt%ナフィオン溶液(アルドリッチケ ミカル社製)中に浸積してシート中に3mg/cm² のイオ ン交換体を含浸させた後、真空乾燥することにより電極 触媒層シート2aを製造した。

② 第2工程(基板上へのイオン交換薄膜の形成) 先ず、テフロンシート基板9を用意し、該基板9上に5 wt%ナフィオン溶液を滴下して薄く広げた後、80℃ で乾燥させることによりイオン交換体の薄膜(膜厚:1 0μm程度)1aを作成した。尚、イオン交換薄膜1a の膜厚は、滴下するナフィオン溶液の量をコントロール することにより所望の膜厚に容易に調製することが可能 である。 ③ 第3工程(基板/イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体の製造)

前記第2工程で製造したイオン交換薄膜1a上に前記第 1工程で製造した電極触媒層シート2aを載せ、200 kg/cm²,180℃でホットプレスを行い、基板/イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体を製造した。

第4工程(イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体の製造)

前記第3工程で作成した基板/イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体を製造した。

⑤ 第5工程(電極触媒層シート/イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体の製造)

先ず、前記第1~第4工程に準じて対極側の電極触媒層シート3aとイオン交換薄膜1bとの接合体を製造し、一対の電極触媒層シート/イオン交換薄膜接合体を用意する。次に、各接合体のイオン交換薄膜1a・1b同士が互いに接触するように重ね合わせた後、200kg/cm20²,200℃でホットプレスを行い、電極触媒層シート/イオン交換薄膜/電極触媒層シート接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜1の膜厚は20μm程度である。

【0011】このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(A)電池と称する。

(製造例2)製造例2について図3を用いて説明する。

- ① 第1工程(基板上へのイオン交換薄膜の形成) 前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板9 上にイオン交換薄膜(膜厚:10μm程度)1aを形成 した。
- ② 第2工程 (イオン交換薄膜上への電極触媒層の形成)

先ず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20w t%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20w t%となるように調整した。続いて、この混合物にイオン交換体としての5w t%ナフィオン溶液(アルドリッチケミカル社製)の量が10w t%となるように添加した。その後、この混合物を前記イオン交換薄膜上に0.5 mg/cm²-Ptとなるように塗布し、80℃で乾燥させ、イオン交換薄膜1b上に電極触媒層2aを形成した。

③ 第3工程(イオン交換薄膜/電極触媒層接合体の製造)

前記製造例1の第4工程に準じて基板/イオン交換薄膜/電極触媒層接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜/電極触媒層接合体を製造した。

- ④ 第4工程(電極触媒層/イオン交換薄膜/電極触媒層接合体の製造)
- 50 先ず、前記第1~第3工程に準じて対極側の電極触媒層

40

/イオン交換薄膜接合体を製造し、一対の電極触媒層 3 a とイオン交換薄膜 1 b との接合体を用意し、以下前記製造例 1 の第 5 工程に準じて各接合体のイオン交換薄膜 1 a・1 b 同士が互いに接触するように重ね合わせた後、200kg/cm²,200℃でホットプレスを行い、電極触媒層/イオン交換薄膜/電極触媒層接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜 1 の膜厚は20μm程度である。

【0012】このようにして製造した固体高分子型燃料 電池を以下、(B)電池と称する。

(製造例3)先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板上にイオン交換薄膜(膜厚:20μm程度)を形成した。次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20w t%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20w t%となるように調整した。続いて、この混合物に10w t%イソプロピルアルコールを混合し、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパー上に $0.5\,\mathrm{mg/cm}^2$ ーPtとなるように塗布し、350℃、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。

【0013】その後、前記イオン交換薄膜と、前記電極との接合面に5wt%ナフィオン溶液を塗布し、イオン交換薄膜と電極とが接触するように重ね合わせ、30kg/cm²、180℃で低圧ホットプレスを行ないイオン交換薄膜の片面に電極を接合した。次に、テフロンシート基板を前記接合体から剥離した後、イオン交換薄膜の片方の面にも同様の方法で電極を接合して電池を作成した

(製造例4) 先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板上にイオン交換薄膜(膜厚:20μm 程度)を形成した。

【0014】次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。続いて、この混合物に10wt%イソプロピルアルコールを混合し、0.5mg/cm²-Ptとなるように圧延ローラによりシート化した。その後、該シートと、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパーとをブレスした後、350℃、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。以下、製造例3の方法に準じて電池を作成した。

〔比較例〕先ず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、PTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アン

モニウムを混合し、前記混合物に対して炭酸水素アンモニウムの含有量が80wt%となるように調整した。続いて、圧延ローラによりシート化した後、イオン交換体としての5wt%ナフィオン溶液(アルドリッチケミカル社製)を混合することにより、3mg/cm²のイオン交換体を添加した。しかる後、前記混合物と分散媒(有機系溶媒)としてのケロシンとを混合した後、0.5mg/cm²ーPtとなるように圧延ローラを用いてシート化した。続いて、これを100℃で24時間乾燥させて造孔剤としての炭酸水素アンモニウムを完全に除去すること

【0015】次に、上記方法にて製造した電極触媒層シートを、イオン交換膜としてのナフィオン(デュポン社製,膜厚: 160μ m程度)の両面に $200kg/cm^2$,125℃でポットプレスを行うことにより接合して電池を作成した。このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(X)電池と称する。

により、電極触媒層シートを製造した。

[実験] 上記本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とを用いて、それぞれの電池特性(電流密度と電池電圧との関係)について調べたので、その結果を図4に示す。

【0016】図4から明らかなように、本発明の(A)電池は比較例の(X)電池に比べて、電池特性がはるかに向上していることが認められる。これは、本発明の

(A) 電池ではイオン交換膜の膜厚が 20μ m程度であるのに対して、比較例の (X) 電池のそれは 160μ m程度であることから、イオン交換膜の膜厚を 1/8 程度に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するためであると思われる。また、図示しないが、本発明の

(B) 電池においても (A) 電池と略同等の結果を得る ことも確認された。

〔その他の事項〕上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約1000℃の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。

40 [0017]

【発明の効果】以上の本発明方法の如く、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成した後、この基板上に形成された薄膜と電極とを接合すれば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介在され直接外側に露出することがないので、従来のように、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下50を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少

なくなるので、水分を安定して供給することもできる。 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る方法にて製造した固体 高分子型燃料電池の概略断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係る電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

【図3】本発明の一実施例に係る電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

【図4】本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とに

おける、電池特性(電流密度と電池電圧との関係)を示すグラフである。

【符号の説明】

イオン交換膜

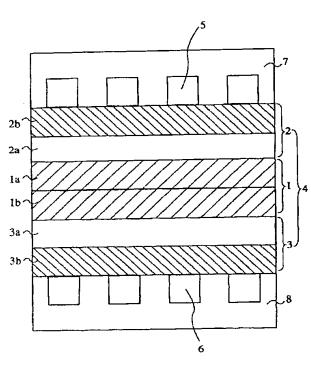
1a・1b イオン交換薄膜

2・3 電極

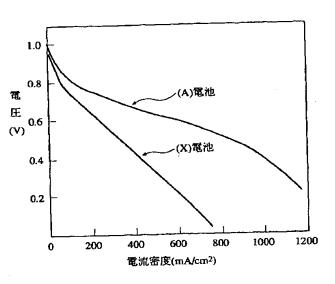
2 a · 3 a 電極触媒層

4 電極/イオン交換薄膜/電極接合体

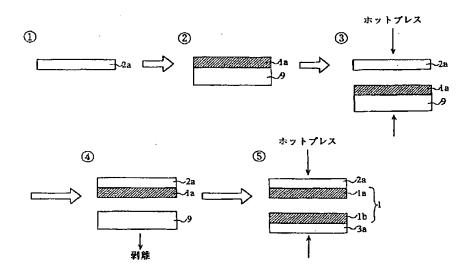
【図1】



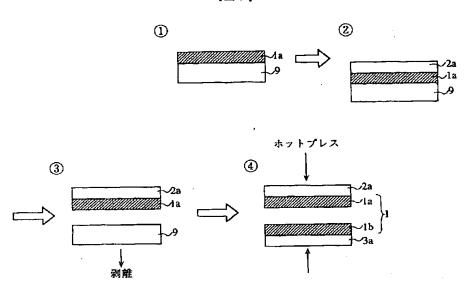
[図4]



[図2]



[図3]



【手続補正書】

【提出日】平成7年1月9日

【手続補正1】

【補正対象背類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】図4から明らかなように、本発明の(A)電池は比較例の(X)電池に比べて、電池特性がはるかに向上していることが認められる。これは、本発明の

(A) 電池ではイオン交換膜の膜厚が 2 0 μ m程度であるのに対して、比較例の (X) 電池のそれは 1 6 0 μ m 程度であることから、イオン交換膜の膜厚を 1 / 8 程度 に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触 抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するため であると思われる。また、図示しないが、本発明の

(B) 電池においても (A) 電池と略同等の結果を得ることも確認された。

〔その他の事項〕上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約100℃の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-180740

(43)Date of publication of application: 11.07.1997

(51)Int.CI.

HO1M 8/02 HO1M 4/86 HO1M 8/10

(21)Application number: 07-353457

(71)Applicant:

TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing:

27.12.1995

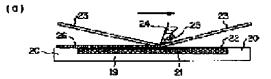
(72)Inventor:

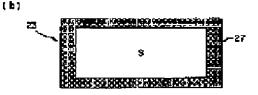
SEKI TSUTOMU

(54) SOLID HIGH-MOLECULAR FUEL CELL AND MANUFACTURE AND DEVICE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To evenly form a thin high-molecular electrolyte film with excellent adhesiveness so as to provide a solid high-molecular fuel cell having high performance by screen-printing one surface of an electrode with the solution of high- molecular electrolyte. SOLUTION: An electrode 21, which is formed by forming a catalyst layer 22 on a gas diffusion layer, is placed in a recessed part of a supporting base 19 having a peripheral edge 20. As this gas diffusion layer, a carbon paper or a water repellent carbon paper is desirable. The catalyst layer 22 contains the catalyst, which is composed of the carbon powder carrying platinum, and the electrolyte, and furthermore, it desirably contains the water repellent agent at need. This electrode 21 is screenprinted with the printing liquid 25 through a squeegee 24 by using a screen 23, which is formed of a film 27 and a screen part S, so as to manufacture an electrolyte film 26. As the printing liquid 25, the printing liquid at the appropriate viscosity, which is obtained by using the highmolecular electrolyte composed of the resin of perfluorocarbon sulfonic acid, is used. After drying this electrolyte film 26, other electrode is provided thereon to obtain a cell.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office